

**PRODUCTION OF TRANSESTRIFICATION CATALYST**

**Patent number:** JP2001017862  
**Publication date:** 2001-01-23  
**Inventor:** KAITA JUN; MIMURA HIROSHI; FUKUOKA NORIAKI;  
HATTORI YASUYUKI  
**Applicant:** KAO CORP  
**Classification:**  
**- international:** B01J27/18; B01J27/185; B01J27/195; C07C67/02;  
C07C67/03; C07C67/10; C07C69/24; C07C69/533;  
C11C3/10; C07B61/00  
**- european:**  
**Application number:** JP19990196324 19990709  
**Priority number(s):** JP19990196324 19990709

**Report a data error here**

**Abstract of JP2001017862**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a heterogenous transesterification catalyst with long life having high activity and good selectivity and eluting no catalytically active components during reaction by bringing a soln. containing sulfur phosphate into contact with metal oxide or hydroxide before baking the metal oxide or hydroxide at specific temp. of higher. **SOLUTION:** A soln. containing sulfur phosphate is brought into contact with metal oxide or hydroxide before the metal oxide or hydroxide is baked at 150 deg.C or higher. A raw material ester and raw material alcohol, raw material ester and raw material carboxylic acid or raw material ester and other raw material are subject to transesterification reaction in the presence of the transesterification catalyst thus produced to produce ester. As metal oxide or the like, one having a high surface area is pref. and, especially, aluminum hydroxide, zirconium hydroxide and iron hydroxide are pref. The atomic ratio of phosphorus and metal of metal oxide or the like in the catalyst (phosphorus atom/metal atom of metal oxide or the like) is pref. 0.01-2.0.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-17862

(P2001-17862A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テグド* (参考)
B 0 1 J 27/18		B 0 1 J 27/18	Z 4 G 0 6 9
27/185		27/185	Z 4 H 0 0 6
27/195		27/195	Z 4 H 0 3 9
C 0 7 C 67/02		C 0 7 C 67/02	4 H 0 5 9
67/03		67/03	

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-196324	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成11年7月9日 (1999.7.9)	(72) 発明者	貝田 純 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(72) 発明者	三村 拓 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(74) 代理人	100063897 弁理士 古谷 肇 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エステル交換触媒の製法

(57) 【要約】

【課題】 高活性で選択性が良好であり、かつ反応中の触媒活性成分の溶出がない長寿命の不均一系エステル交換触媒を提供する。

【解決手段】 金属酸化物及び／又は金属水酸化物にリン酸イオンを含有する溶液を接触させた後、150℃以上で焼成して、エステル交換触媒を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物及び／又は金属水酸化物にリン酸イオンを含有する溶液を接触させた後、150℃以上で焼成する、エステル交換触媒の製法。

【請求項2】 金属酸化物及び／又は金属水酸化物の金属がアルミニウム、ジルコニウム及び鉄から選ばれる1種以上の金属である、請求項1記載のエステル交換触媒の製法。

【請求項3】 リンと金属酸化物及び／又は金属水酸化物の金属との原子比が0.01～2.0である、請求項1あるいは2記載のエステル交換触媒の製法。

【請求項4】 金属酸化物及び／又は金属水酸化物にリン酸イオンを含有する溶液を接触させた後、150℃以上で焼成して得られるエステル交換触媒。

【請求項5】 請求項4記載のエステル交換触媒の存在下に、(イ)原料エステルと原料アルコール、(ロ)原料エステルと原料カルボン酸、又は(ハ)原料エステルと他の原料エステルとをエステル交換反応させるエステルの製法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エステル交換触媒の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】エステル交換触媒において、反応後の触媒成分の分離の面から不均一触媒が検討されている。その例としては、無機固体酸を利用する方法、例えばシリカアルミナ、ゼオライト（特開昭61-200943号）、アルミニウム酸化物及び／又は鉄酸化物を含有する触媒（特開昭61-236749号）、IV族元素のシリケート（EP0623581A2号）等を用いる方法、イオン交換樹脂等の有機固体酸を利用する方法（WO98/25876号）、含水酸化ジルコニウムを用いる方法（特公平4-28250号）が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら上記の不均一触媒は、エステル交換反応において活性、選択性及び耐久性の何れも満足できるものではなかった。具体的には、無機固体酸は何れも酸強度が強く、例えば、モルデナイト等のゼオライトでは、エステル交換反応の際にエーテル体等の好ましくない副生成物の生成が著しい。IV族元素のシリケートは、活性が比較的低く、高い温度条件を採用しなければならないという制約がある。また、反応中にケイ素の溶出が起き、長期運転時に活性が低下する。有機固体酸であるイオン交換樹脂は、活性が低いと共に、耐熱性が低いことから使用できる温度範囲に制約がある。それにも拘わらず、イオン交換樹脂を用いる特許では、温度及び圧力を調整して反応を気相で行うという条件が記述されている。従って、イオン交換樹脂触媒は沸点の低い低分子量の反応物に対し

てのみ適用可能であり、高沸点の反応物には応用できない。一方、イオン交換樹脂触媒は低級アルコールと接触した場合に膨潤が起きるという問題点を有している。また、選択性を改善する手段として含水酸化ジルコニウムの利用が開示されているが、活性が低く、工業化に至っていない。

【0004】従って、本発明の課題は、高活性で選択性が良好であり、かつ反応中の触媒活性成分の溶出がない長寿命の不均一系触媒の製法を提供することである。

【0005】

【課題を解決する手段】本発明は、金属酸化物及び／又は金属水酸化物（以下、金属酸化物等という）を、リン酸イオンを含有する溶液（以下、リン酸イオン溶液という）に接触させた後、150℃以上で焼成する、エステル交換触媒の製法に関する。また、本発明は、この製法により得られたエステル交換触媒（以下、本触媒という）、及び該触媒の存在下に、(イ)原料エステルと原料アルコール、(ロ)原料エステルと原料カルボン酸、又は(ハ)原料エステルと他の原料エステルとをエステル交換反応させるエステルの製法に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明に使用される金属酸化物等としては、高表面積を有するものが好ましく、例えば、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化鉄、酸化スズ、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウム、水酸化鉄、水酸化ニオブ又はそれらの混合物等が挙げられ、特に水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウム、酸化ジルコニウム及び／又は水酸化鉄が好ましく、特に水酸化アルミニウムが好ましい。

【0007】リン酸イオン溶液は、各種リン酸及び／又は各種リン酸塩を溶解させて調製することができる。一般に、リン酸塩には、オルトリン酸塩、ポリリン酸塩、メタリン酸塩、ピロリン酸塩等、多くの形態が可能であるが、本発明の触媒においてはオルトリン酸及びその水溶性塩が好ましく用いられる。但し、他の形態のリン酸塩を含有しても差し支えない。リン酸イオン溶液の具体的な例としては、オルトリン酸水溶液、並びにオルトリン酸アンモニウム、オルトリン酸カリウム、オルトリン酸ナトリウム等の水溶液が挙げられる。

【0008】加えるリン酸イオンの量は、焼成して得られる触媒中のリンと金属酸化物等の金属の原子比（〔リン原子〕／〔金属酸化物等の金属原子〕）は好ましくは0.01～2.0、さらに好ましくは0.05～1.0である。

【0009】金属酸化物等にリン酸イオン溶液を接触させることにより、金属酸化物等にリン酸イオンを付着させる方法として、(a)金属酸化物等をリン酸イオン溶液に分散させ、その状態で溶媒を蒸発させて金属酸化物等にリン酸イオンを付着させる方法（含浸法）、(b)金属酸化物等中にリン酸イオン溶液を流通しその後乾燥

させる方法、(c)金属酸化物等の細孔容積に相当する量のリン酸イオン溶液を含浸させ乾燥する方法等(Incipient Wetting Method)等があり、(a)の方法が一般に用いられる。

【0010】触媒の焼成は、150℃から1000℃の温度範囲で行うことが好ましく、200℃から800℃の範囲がより好ましい。また、この温度条件で短時間焼成することでも効果は十分に得られるが、前記温度を維持することが好ましく、0.5時間以上維持することがより好ましく、1.0時間以上が更に好ましい。

【0011】本触媒は、粉末のまま原料に分散させて用いることもできるし、或いは成形して使用することもできる。成形の際に適当なバインダーを使用しても良い。粉末で使用する場合には、反応後に濾過によって触媒を反応液から分離するが、成形触媒として用いる場合には、反応塔に充填して連続反応を行うことが可能である。

【0012】本触媒によるエステル交換反応は、(イ)原料エステルと原料アルコール、(ロ)原料エステルと原料カルボン酸、又は(ハ)原料エステルと他の原料エステルとを触媒と接触させることによりエステル交換反応を行わせる。このエステル交換反応により原料エステル以外のエステルが得られる。

【0013】例えば、原料エステルとしては、炭素数1~22の直鎖或いは分岐鎖の脂肪族カルボン酸又は芳香族カルボン酸、或いはそれらの混合物と、炭素数を1~22の直鎖或いは分岐鎖の1価アルコール或いは多価アルコールとのエステル或いは部分エステルが用いられる。より具体的には、例えば酢酸、酪酸、カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸等のカルボン酸或いはジカルボン酸又はそれらの混合物と、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール、ステアリルアルコール等の一価脂肪族アルコール、ベンジルアルコール等の一価芳香族アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコールとからなるエステルであり、それらの例としてはモノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリド、ヤシ油、パーム油、パーム核油等の天然植物油、牛脂、豚脂等の動物油等が挙げられる。

【0014】また、原料アルコールとしては、炭素数1~22の直鎖或いは分岐鎖の1価アルコール或いは多価アルコールが用いられる。より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール、ステアリルアルコール等の一価脂肪族アルコール、ベンジルアルコール等の一価芳香族アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコールを例示することができる。

【0015】また、原料カルボン酸としては、炭素数1~22の直鎖或いは分岐鎖の脂肪族カルボン酸又は芳香族カルボン酸が用いられる。より具体的には、例えば酢酸、酪酸、カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸等が例示できる。

【0016】原料エステル及び原料アルコール、原料カルボン酸又は原料エステル(以下原料アルコール等という)の仕込み比は、製品エステルの要求純度に応じて変化させることができる。すなわち、製品中に多少の原料エステルが混在しても差し支えない場合には、アルコール供給量を理論量或いはそれ以下にし、アルコール消費量を節約することができる。一方、製品エステル純度を高めたい場合には、過剰のアルコールを供給することにより平衡をエステル側にずらすことができ、高い収率を得ることが可能である。

【0017】エステル交換反応の方法として原料エステルと原料アルコールを、触媒を充填した反応塔に連続的に供給することも可能であるし、或いは、反応槽で回分式に反応を行うこともできる。また、反応進行によりグリセリン等の分離液が発生する場合には、これを連続的或いは間欠的に分離除去することもできる。また、反応条件としては、常圧又は加圧下で行うことができる。加圧の場合は、アルコールの液化を促進することができるため、反応速度上有利である。

【0018】本触媒は耐熱性に優れ、400℃以上でも安定である。従って使用する反応温度条件に特に制約はない。また、原料エステルや原料アルコール等に対して不溶性であり、活性成分の溶出が起きないため、反応は、気相系でも液相系でも行うことができる。

【0019】本触媒を用いたエステル交換反応では、触媒成分の溶出がないために、未反応物や副生成物及び触媒溶出成分を殆ど含まない高純度かつ高品質のエステルを長期的に得ることができる。

【0020】

【実施例】実施例1

水酸化アルミニウム71.1gを500ccフラスコに取り、これにオルトリン酸アンモニウム3水和物水溶液(オルトリン酸アンモニウム3水和物5.34gを水156.4gに溶解したもの)を加え、ロータリーエバポレータにて蒸発させ乾燥固形化した。得られた粉末を空气中で500℃で2時間焼成し、エステル交換触媒A-1を調製した(〔リン原子〕/〔アルミニウム原子〕の原子比=0.054)。パーム核油(トリグリセリド)200gに、メタノール55.8gを加え、触媒A-1を10g加えた。これを、反応温度200℃で5時間反応させた後、触媒を濾別し反応終了液を分析したところ、原料トリグリセリドの転化率は76%、メチルエステル収率は56%であった。このとき、反応終了品中に、溶解したアルミニウム及びリンは検出されず、吸着

処理等による触媒溶出成分の除去は不要であった。また、副生するグリセリンの純度は93.4%であり、グリセリン中のエーテル体濃度は3.4%であった。ここで、エーテル体とは、グリセリンとメタノールの脱水縮合により生成する3-メトキシ-1,2-プロパンジオール、及び2-メトキシ-1,3-プロパンジオールを指す。

#### 【0021】実施例2~4

仕込みの〔リン原子〕／〔アルミニウム原子〕の原子比を表1に示した通りとすること以外は実施例1と同様に本触媒を調製した。得られた触媒を用いて、実施例1と同じ条件で反応させた。結果を表1に示す。また、何れの場合も、反応終了品中に溶解したアルミニウム及びリンは検出されなかった。

#### 【0022】実施例5

酸化ジルコニウム38.7gにオルトリン酸アンモニウム3水和物5.34gと水106gを加え、攪拌混合した後、実施例1と同様に本触媒Z-1を得た（〔リン原子〕／〔ジルコニウム原子〕の原子比=0.084）。触媒Z-1を用いて実施例1と同じ条件で反応を行った。結果を表1に示す。また、このとき、反応終了品中に、溶解したジルコニウム及びリンは検出されなかった。

#### 【0023】実施例6

硝酸第二鉄より調製した水酸化第二鉄33.4gにオルトリン酸アンモニウム3水和物2.67gと水78.2gを加え、分散させた後、実施例1と同様に本触媒F-1を得た（〔リン原子〕／〔鉄原子〕の原子比=0.042）。触媒F-1を用いて実施例1と同じ条件で反応を行った。結果を表1に示す。また、このとき、反応終了品中に、溶解した鉄及びリンは検出されなかった。

#### 【0024】比較例1

結晶性アルミノ金属ケイ酸塩（東ソー（株）製、モルデナイト）10gを用いて、実施例1と同じ条件で反応を行った。その結果、エステル交換反応活性は低かった。また、グリセリンはほとんど生成しなかった。更に、原料メタノールの脱水反応が起き、ジメチルエーテルが多量に生成した。反応終了品の分析結果を表1に示す。

#### 【0025】比較例2

モンモリロナイト（水澤化学（株）、シルトン）10gを用いて、実施例1と同じ条件で反応を行った。副生するグリセリン相にはエーテル体が37%も含まれており、グリセリンの純度は24%であった。反応終了品の分析結果を表1に示す。

#### 【0026】比較例3

水酸化ジルコニウム（第一稀元素）を空気中で300℃で2時間焼成し、含水酸化ジルコニウムを得た。これを用いて、実施例1と同じ条件で反応を行った。エステル交換反応活性は低かった。反応終了品の分析結果を表1に示す。

#### 【0027】比較例4

実施例3と同様の方法で、但し、エバポレータで乾燥後、焼成を行わずに未焼成触媒A-5を調製した。触媒A-5を用いて実施例1と同じ条件で反応させた後、触媒を濾別し反応終了品を分析したところ、原料中のトリグリセリドの転化率は76%、メチルエステル収率は43%であり、500℃で焼成した実施例3と比較して低い値であった（表1）。また、反応終了品中に、0.9重量%の石鹸分が検出され、アルミニウムの溶解が起きていることがわかった。

#### 【0028】

【表1】

	触媒名	リン酸源	金属源	原子比*	トリグリセリドの転化率(%)	メチルエステルの収率(%)	グリセリン中のエーテル体 <sup>(注1)</sup> の比率(%)
実施例	1 A-1	リン酸アンモニウム	水酸化アルミニウム	0.054	78	58	3.4
	2 A-2	リン酸アンモニウム	水酸化アルミニウム	0.134	83	65	2.5
	3 A-3	リン酸アンモニウム	水酸化アルミニウム	0.230	88	69	3.0
	4 A-4	リン酸アンモニウム	水酸化アルミニウム	0.537	85	67	2.4
	5 Z-1	リン酸アンモニウム	酸化ジルコニウム	0.084	71	49	4.9
	6 F-1	リン酸アンモニウム	水酸化第二鉄	0.042	79	51	0.7
比較例	1 モンテナイト			—	38	18	— <sup>(注2)</sup>
	2 モンモリロナイト			—	74	60	37
	3 含水酸化ジルコニウム			—	69	45	0.5
	4 A-5 (焼成なし)	リン酸アンモニウム	水酸化アルミニウム	0.230	76	43	1.7

\* 原子比: リン原子/金属酸化物等の金属原子比

【0029】(注1) エーテル体とは、グリセリンとメタノールの脱水縮合により生成する3-メトキシ-1,2-プロパンジオール、及び2-メトキシ-1,3-プロパンジオールを指す。

(注2) 活性が低く、グリセリンは殆ど生成しなかった。メタノールからジメチルエーテルが多量に生成した。

#### 【0030】実施例7

実施例3の本触媒A-3(〔触媒中のリン原子〕/〔金属原子〕比は0.230)に触媒重量の10%に相当するアルミナを含有するアルミナゾルを添加し、直径3mmのヌードルに成形し、500℃で2時間焼成し、成形触媒A-6を調製した。上記触媒A-6を10g用いて実施例1と同じ条件で、但し反応時間を7時間として反応を行った。また、反応後、反応終了液から触媒を分離して取り出し、反応器に再び同じ量の原料と分離回収した触媒を仕込み、再度反応を行った(これを「触媒回収反応」と呼ぶ)。触媒回収反応は合計で8回行った。それぞれの場合の反応結果を表3に示した。触媒回収反応を行っても触媒の活性・選択性に劣化は見られず、高活性\*

\* 高選択性が長期的に維持されることが確認された。

【0031】

【表2】

		トリグリセリドの転化率(%)	メチルエステルの収率(%)	グリセリン中のエーテル体の比率(%)
反応回数	1	76.5	57.0	3.2
	2	75.7	56.3	3.0
	4	74.2	54.9	3.1
	8	74.5	55.2	3.0

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、高活性で選択性が良好であり、且つ反応中の触媒活性成分の溶出がない長寿命の触媒を簡便に製造でき、この触媒を用いることにより、未反応物や副生成物及び触媒溶出成分を殆ど含まない高純度且つ高品質のエステルを、長期間に渡って製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C07C 67/10

69/24

69/533

識別記号

F I

C07C 67/10

69/24

69/533

テーマコード(参考)

(6)

特開2001-17862

C11C 3/10  
// C07B 61/00 300

C11C 3/10  
C07B 61/00 300

(72)発明者 福岡 紀明  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内  
(72)発明者 服部 泰幸  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

Fターム(参考) 4G069 AA08 BA01A BA01B BA05A  
BA05B BB04A BB04B BB05A  
BB05B BB14A BB14B BC16A  
BC16B BC22A BC51A BC51B  
BC55A BC66A BC66B CB75  
FB30 FB34  
4H006 AA02 AC48 BA09 BA10 BA19  
BA29 BA30 BA35 BA81 BC32  
KA02 KA03 KA04  
4H039 CA66 CD30 CD40 CE10  
4H059 BA30 BB02 BB03 BC03 BC13  
CA36 EA17 EA40